## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

06-118681

(43) Date of publication of application: 28.04.1994

(51)Int.CI.

G03G 5/147 G03G 5/147

G03G 5/00

(21)Application number: 04-288193

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing:

05.10.1992

(72)Inventor: ETO YOSHIHIKO

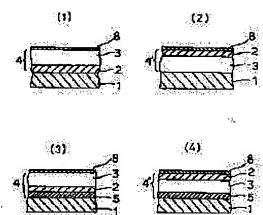
**UJIHARA JUNJI** KITAHARA KENICHI

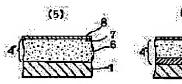
### (54) PRODUCTION OF PHOTOSENSITIVE BODY

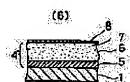
(57)Abstract:

PURPOSE: To prolong a pot life, to improve the adhesion between a photosensitive body and a protective layer, to enhance scratching resistance, moisture resistance and printing resistance and to suppress the generation of toner filming by applying a coating liquid consisting essentially of a specific compsn. on the surface of the photosensitive body and curing the coating.

CONSTITUTION: The coating liquid consisting essentially of of the resin consisting of the hydrolyzates (R1, R2 are unsubstd. or substd. univalent hydrocarbon group, n is an integer from 0 to 2) of the silane expressed by formula R1nSi(OR2)4-n colloidal metal oxide, the quaternary ammonium compd. expressed by formula R34N4OR4- (R3 is a univalent hydrocarbon, R4 is hydrogen, alkyl group, acyl group or benzoyl group) and butyral resin is applied on the surface of the photosensitive body and is cured. Namely, a carrier generating layer 2 and a carrier transfer layer 3 are







laminated on a conductive base body 1 or the order of lamination of the carrier generating layer 2 and the carrier transfer layer 3 is reversed and further, an org. photosensitive layer 4 is constituted by adding an intermediate layer 5 between the carrier generating layer 2 and the conductive base body 1.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

		•	,
		4	
		4	
٨.	ž-		
			•
			•
			•
ĝ.			

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平6-118681

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>		識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G03G	5/147	504	6956-2H		
		503	6956-2H		,
	5/00	1 0 1	9221-2H		

## 審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

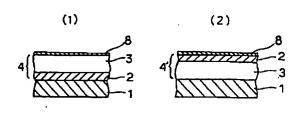
(21)出顯番号	特願平4-288193	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社
(22)出願日	平成 4年(1992)10月 5日	(70) <del>2</del> 8883-38	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
		(72)発明者	江藤 嘉彦 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内
		(72)発明者	
		(72)発明者	
		(74)代理人	弁理士 大井 正彦

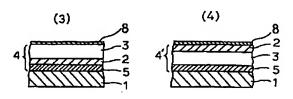
## (54)【発明の名称】 感光体の製造方法

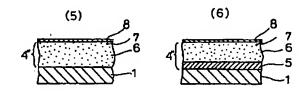
## (57)【要約】

【目的】 機械的強度及び十分な耐用性を有する電子写真感光体を提供すること。

【構成】 特定の構造を有する有機シリコーン化合物を 表面層に含有させる。







【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の組成物を主成分とする塗布液を感 光体表面に塗布、硬化することを特徴とする感光体の製 造方法。

(イ)一般式  $R^1$  n S i  $(OR^2)$  4-n で示されるシランの加水分解物

 $(R^1, R^2)$  は非置換もしくは置換の一価炭化水素基、nは $0\sim2$ の整数)

- (ロ) コロイダル金属酸化物
- (/) R<sup>3</sup> 4 N<sup>+</sup> OR<sup>4-</sup>

 $(R^3)$  は一価炭化水素基、 $R^4$  は水素、アルキル基、アシル基あるいはベンゾイル基) および

(ニ)ブチラール樹脂。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は電子写真感光体に関し、 特に感光体保護層の構成に関する。

[0002]

【従来の技術】電子写真感光体としては、従来、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性化合物を用いて構成された無機感光層を備えた無機感光体が広く用いられている。

【0003】しかし、このような無機感光体は、感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等の点においては、必ずしも十分に満足し得るものではない。例えばセレンを用いて構成された無機感光層を備えた無機感光体は、高温になると結晶化して電子写真感光体としての特性が劣化しやすく、製造プロセスにおいて厳しい温度管理が必要とされ、又取扱う際にも熱や指紋等による結晶化を避ける必要がある。又、硫化カドミウムや酸化亜鉛を用いて構成された無機感光層を備えた無機感光体は、耐湿性、耐久性が劣る。

【0004】前記事情から、近年においては、有機光導電性化合物を用いて構成された有機感光層を備えた有機感光体の研究開発が盛んに行われている。例えば特公昭50-10496号公報には、ポリーNービニルカルバゾールと2,4,7-トリニトロー9-フルオレノンとを含有した有機感光層を備えた有機感光体が開示されている。しかし、この有機感光体は、感度及び耐久性の点においていまだ不十分であり、かつ耐摩耗性に乏しい。

【0005】また、現像時のトナー或はクリーニング時のクリーニング部材等により受ける擦過力により表面が損傷され、或は膜剥れが生じ、その結果、得られる複写画像には、白筋、黒筋等の欠陥が早期に発生して画質が劣化する。この現象は複写プロセスの小型化を図り、ドラムの小径化又はベルト基体の曲率増加を行った場合に顕著に認められる。

【0006】前記の支障については、従来より電子写真 感光体の機械的耐久性を向上させることを目的として感 光体の表面に表面保護層を設けることが数多く提案され ている。例えば特開昭64-79756号公報、特開平 1-109356号公報等では、アルコール可容性のテトラアルコキシシラン加水分解物を主成分とする塗布液 を用いて感光体の上に塗布し、加熱により架橋させて高

【0007】しかしながら、テトラアルコキシシラン加水分解物は反応性が高く、保存中に経時変化を起こし、 劣化した塗布液では高硬度の表面保護層が得られないという不具合があった。すなわち、Si(OH)4 含有塗布液はポットライフが短く、工業的な使用には適さな

硬度の表面保護層を形成する方法が提案されている。

【0008】更に、特開平1-142733号公報では、アルコール可溶性ラダー型シロキサンを主成分とする塗布液を用いて感光体上に塗布し、加熱硬化させて、三次元的に架橋した保護層を形成する方法も開示されている。しかし、このラダー型シロキサンポリマーは塗布液の貯蔵安定性は改良されるものの、表面硬度や感光体との接着性に乏しいという問題がある。

【0009】感光体との接着性を向上させる目的で、上記シラノール基含有化合物にナイロンを添加した塗布液 (特開平1-185647号公報) や、アクリルポリオール樹脂を添加した塗布液 (特開平1-263660号公報) も提案されているが、感光体特性的に十分満足するものは得られず、特に高湿時での画像特性低下等の改良が要求されている。

[0010]

【発明の目的】本発明の目的は、感光体の保護層を形成 しうる塗布液のポットライフを延し、かつ感光体と保護 層の密着性に優れ、耐擦傷性、耐湿性、耐刷性が高く、 トナーフィルミングを起しにくい電子写真感光体を得る ことである。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明の目的は下記の組成物を主成分とする塗布液を感光体表面に塗布、硬化することにより達成される。

(イ)一般式  $R^1$  n S i (O  $R^2$ )  $_{4-n}$  で示されるシランの加水分解物

 $(R^1, R^2)$  は非置換もしくは置換の一価炭化水素基、nは0~2の整数)

- (ロ)コロイダル金属酸化物
  - (ハ) 一般式 R<sup>3</sup> 4 N<sup>+</sup> OR<sup>4-</sup>

 $(R^3)$  は一価炭化水素基、 $R^4$  は水素、アルキル基、アシル基あるいはベンゾイル基)で示される4級アンモニウム化合物および

(ニ) ブチラール樹脂とからなる組成物。

【0012】上記組成物中の(4) 成分は保護被膜を形成するための主成分で一般式 $R^1$  n S i  $(OR^2)_{4-n}$  の加水分解物あるいは部分加水分解物が使用される。一般的に、 $R^1$  n S i  $(OR^2)_{4-n}$  は酸性条件あるいは塩基性条件下で加水分解して対応する $R^1$  n S i  $(OR^2)_{4-n}$  に

3

H)  $_{4-n}$  ,  $_{R}^{1}$  n S i (OH)  $_{m}$  (OR $^{2}$  )  $_{4-n-m}$  (但  $_{Lm}$  は 0 <  $_{m}$  < 4 の整数)、あるいはこれら加水物解物のシロキサン化物を与える。

【0013】本発明に用いられるシラン化合物として は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テ トライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラ ン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシ シラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメト キシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビニルトリメ トキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、1,1,1 -トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、1,1, 1-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、エチル トリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジフ ェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラ ン、メチルフェニルジメチルシラン、メチルフェニルジ エトキシシラン等が例示され、これらのシランのうち単 独あるいは2種類以上を混合して使用することができ る。特に、感光体表面の硬度、耐擦傷性を付与する上で はメチルトリアルコキシシランあるいはメチルトリアル コキシシランとテトラアルコキシシランの混合物を加水 分解して(イ)成分とすることが好ましい。

【0014】上記シラン以外に任意成分として密着性、 貯蔵安定性、硬化性等を向上させる目的で $\gamma$  ーグリシド キシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$  ー (3, 4 ーエポ キシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$  ー グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$  ーア ミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  ーメルカプトプロ ピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  ーアミノエチル) ア ミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  ーアミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  ーアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  ーアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  ーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を添加して加水分解しても良い。

【0015】(ロ)成分は、被膜に耐擦傷性を付与する もので、コロイド状の金属酸化物であれば特に限定され ないが、水あるいはメタノール、エタノール等の低級ア ルコールに分散したコロイドが好ましく、シリカ、アル ミナ、ジルコニア、チタニア、酸化アンチモン、酸化セ リウム、酸化スズ、酸化タングステン、酸化鉄から選ば れる1種もしくは2種以上を含有するものを配合する。 このコロイダル金属酸化物の配合量は(イ)成分の固形 分100部(重量部、以下同様)に対し、(ロ)成分の 固形分を10~300部、特に20~200部とするこ とが好ましい。(ロ)成分の配合量が10部に満たない と高硬度の被膜を得ることができず、かつ被膜の耐擦傷 性も低くなる場合があり、300部を越えると得られる 被膜が脆く、被覆性に劣る場合がある。また、上記コロ イダル金属酸化物の径は1~200nm、特に2~50 nmであることが好ましく、粒径が1nmより小さいと 被膜の表面硬度が低下する場合があり、200nmより 大きいと被膜の透明性が低下する場合がある。

4

【0016】(ハ)成分は(イ)成分の硬化触媒で低温 ・短時間で硬化し、かつ上記組成物の貯蔵安定性にも影 響しないものであり、一般式 $R^34N^+OR^{4-}$ (但し式 中の $R^3$  は一価炭化水素、 $R^4$  は水素、アルキル基、ア シル基あるいはベンゾイル基を示す)で表される4級ア ンモニウム化合物が使用される。またこの硬化触媒は、 (イ) 成分と(二) 成分の縮合硬化反応にも寄与するも のである。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキ シド、テトラメチルアモンニウムアセテート、テトラメ 10 チルアンモニウムベンゾエート、テトラブチルアンモニ ウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムアセテー ト、テトラブタルアンモニウムベンゾエート、トリメチ ルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベン ジルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアン モニウムベンゾエート、テトラエチルアンモニウムヒド ロキシド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テト ラエチルアンモニウムベンゾエート、トリエチルベンジ ルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアン モニウムアセテート、トリエチルベンジルアンモニウム ベンゾエート等があり、1種あるいは2種混合して添加 することができる。これら硬化触媒の添加量は硬化条件 に応じて適宜選択することができるが、(イ)成分の固 型分100部に対し0.005~10部程度が好まし い。(ハ)成分の添加量が0.005未満では触媒活性 が低く硬化性に乏しくなり、10部を越えると上記組成 物の保存安定性が悪くなり好ましくない。

【0017】(二)成分は、感光体基材との接着性を向上させるもので、ポリビニルアルコールにブチルアルデヒド等のアルデヒド類を反応させることにより得られるブチラール樹脂が主に使用され、官能基としての水酸基をもっているブチラール樹脂であれば特に限定されない。ポリビニルアルコールのブチラール化物、ポリビニルアルコール酢酸ビニル共重合体のブチラール化物、あるいはプロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアセタール化物等が例示される。(二)成分の添加量としては(イ)成分の固型分100部に対し、5~200部特に10~100部とすることが好ましい。(二)成分の配合量が5部に満たないと接着性が不十分であり、200部を越えると得られる被膜の硬度が低く、耐久性に乏しくなる。

【0018】上記組成物は一般に有機溶剤に溶解して使用され、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等の低級アルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、酢酸セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類等か好ましい。これらにエステル類、ケトン類、アミド類、芳香族化合物等の溶剤を混合したものを好適に用いられる。

【0019】更に光に対する劣化を防止する目的で、上 記組成物にベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、 .5

シアノアクリレート類等の光劣化防止剤を適宜添加しても良い。また、塗布性を向上する目的に各種の界面活性剤を配合することもでき、特にジメチルシロキサンとポリエーテルのブロック共重合体やグラフト共重合体、弗素界面活性剤なども有効である。

【0020】なお、塗布方法としては刷毛塗り、スプレー塗り、浸漬塗り、流し塗り等の通常の塗布方法を採用することができる。塗布後、室温下あるいは30~60 ℃程度で1~60分乾燥した後、80~200℃で0. 1~5時間加熱することにより所望の硬化被膜が得られる。

【0021】次に、本発明に係る電子写真感光体の具体 的構成例を図面を参照しながら説明する。

【0022】図1(1)は、導電性支持体1上に、キャリア発生層2を積層し、更にこの上に、キャリア輸送層3を積層して、電子写真感光体を構成した例である。この例では、それぞれ独立したキャリア発生層2とキャリア輸送層3とにより有機感光層4が構成されている。

【0023】同図(2)は、(1)の例において、キャリア発生層2と、キャリア輸送層3の積層順を逆にした構成である。

【0024】同図(3)は、(1)の例において、キャリア発生層2と導電性支持体1との間に中間層5を付加した構成である。この中間層5は、例えば接着層、バリア層等として機能するものである。

【0025】同図(4)は、(2)の例において、キャリア輸送層3と導電性支持体1との間に中間層5を付加した構成である。

【0026】同図(5)は、正孔輸送性物質を含有してなる層6中に、微粒子状のキャリア発生物質7を分散含有させて構成した単一層からなる有機感光層4"を導電性支持体1上に積層した構成である。

【0027】同図(6)は、(5)の例において、有機感光層4"と導電性支持体1との間に中間層5を付加した構成である。有機感光層4を、キャリア発生層2及びキャリア輸送層3を含む多層構成とする場合において、キャリア発生層2とキャリア輸送層3のいずれを上層とするかは、有機感光層4の帯電極性に基いて定めるのが好ましい。すなわち、帯電極性を負とする場合には、図1(1)及び(3)に示すように、キャリア輸送層3を上層とするのが有利である。

【0028】本発明においては例示した前記図1 (1)  $\sim$  (6) のいずれの構成においても本発明に関る表面層 (オーバコーテング層) 8が設けられ、特に図1 (2) 及び (4) の構成において効果を発揮する。この表面層 8の厚さは0.1 $\sim$ 10 $\mu$ mが好ましく、特に0.5 $\sim$ 5 $\mu$ mの範囲が好ましい。

【0029】キャリア輸送層3の形成手段としては特に限定されないが、具体的には、ディップコーティング 法、スプレーコーティング法、ブレードコーティング 6

法、ロールコーティング法、ラミネーティング法、熔融押出法、等の種々の手段を適用することができる。斯かるキャリア輸送層 3 の厚さは、必要に応じて変更し得るが、通常  $2\sim5$  0  $\mu$  m である。

【0030】キャリア発生層2の形成手段としても特に限定されないが、具体的には、①真空蒸着法、②キャリア発生物質を適当な溶剤に溶解した溶液を塗布する方法、③キャリア発生物質をボールミル、サンドグライン等によって分散媒中で微細粒子状とし、必要に応じてバインダと混合分散して得られる分散液を塗布する方法、等の手段を適用することができる。斯かるキャリア発生・層2の厚さは、通常0.01~10μmであり、好ましくは0.05~5μmである。

【0031】尚、図1(5)又は(6)に示すように、正孔輸送性物質を含有してなる層6中に、微粒子状のキャリア発生物質7を分散含有させて有機感光層4"を構成する場合には、キャリア発生物質7の含有割合は有機感光層4"の10~90Wt%が好ましい。

20 【0032】前記中間層5は、接着層又はバリア層として機能するものであり、具体的には、キャリア発生層等に用いられるバインダのほか、例えばポリビニルアルコール、エチルセルロース、カルボキシメチセルロース、カゼイン等により構成することができる。

【0033】本発明に係る感光層のキャリア発生層に用いられるキャリア発生物質としては光を吸収してフリー電荷を発生するのであれば、無機顔料及び有機色素の何れをも用いることができるが、次の代表例で示されるような有機顔料が好ましく用いられる。

- (1) モノアゾ顔料、ポリアゾ顔料、金属錯塩アゾ顔料、ピラゾロンアゾ顔料、スチルベンアゾ及びアゾールアゾ顔料等のアゾ系顔料
  - (2) ペリレン酸無水物及びペリレン酸イミド等のペリレン系顔料
  - (3) アントラキノン誘導体、アントアントロン誘導体、ジベンズピレンキノン誘導体、ピラントロン誘導体、ビオラントロン誘導体及びイソビオラントロン誘導体等のアントラキノン系又は多環キノン系顔料
- (4) インジゴ誘導体及びチオインジゴ誘導体等のイン 40 ジゴイド系顔料
  - (5) 金属フタロシアニン及び無金属フタロシアニン等 のフタロシアニン系顔料
  - (6) ジフェニルメタン系顔料、トリフェニルメタン顔料、キサンテン顔料及びアクリジン顔料等のカルボニウム系顔料
  - (7) アジン顔料、オキサジン顔料及びチアジン顔料等 のキノンイミン系顔料
  - (8)シアニン顔料及びアゾメチン顔料等のメチン系顔 料
- 50 (9) キノリン系顔料

7

- (10) ニトロ系顔料
- (11) ニトロソ系顔料
- (12) ベンゾキノン及びナフトキノン系顔料
- (13) ナフタルイミド系顔料
- (14) ビスベンズイミダゾール誘導体等のペリノン系顔料。

電子吸引性基を有する種々のアゾ顔料が、感度、メモリ現象、残留電位等の電子写真特性の良好さから用いられる。また耐オゾン性の点では多環キノン系顔料が最も好ましい。詳細は不明であるが、おそらく多環キノン類はオゾンに対して不活性であるためと思われる。

【0034】フタロシアニン系顔料としては、次のものが例示され、本発明に係る基体との組合わせにおいて好ましく用いることができる。

- (IV-1) X型無金属フタロシアニン
- (IV-2) τ型無金属フタロシアニン
- (IV-3) クロロアルミニウムフタロシアニン
- (IV-4) チタニルフタロシアニン
- (IV-5) バナジルフタロシアニン
- (IV-6) ε型銅フタロシアニン
- (IV-7) クロロインジウムフタロシアニン

【0035】次に、本発明で使用可能なキャリア輸送物質 (CTM) としては、特に制限はないが、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンジチアゾール誘導体、ベンジイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリーNービニルカルバゾール、ポリー1ービニルピレン、ポリー9ービニルアントラセン等から選ばれた一種又は二種以上であってよい。キャリア発生層とキャリア輸送層とで互いに相異なるキャリア輸送物質を使用することもできる。

【0036】本発明における前記化合物にそれ自体では 被膜形成能がない場合は種々のバインダを組合せて感光 層が形成される。ここに用いられるバインダとしては任意のものを用いることができるが、疎水性で誘電率が高く、電気絶縁性フィルム形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えば 次のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

- (P-1) ポリカーボネート
- (P-2) ポリエステル
- (P-3) メタクリル樹脂
- (P-4) アクリル樹脂
- (P-5) ポリ塩化ビニル
- (P-6) ポリ塩化ビニリデン
- (P-7) ポリスチレン

8

- (P-8) ポリビニルアセテート
- (P-9) スチレンーブタジエン共重合体
- (P-10) 塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体
- (P-11) 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体
- (P-12) 塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共 重合体
- (P-13) シリコーン樹脂
- (P-14) シリコーン-アルキッド樹脂
- (P-15) フェノールホルムアルデヒド樹脂
- (P-16) スチレンーアルキッド樹脂
- (P-17) ポリーN-ビニルカルバゾール
- (P-18) ポリビニルブチラール
- (P-19) ポリビニルフォルマール

これらのバインダ樹脂は、単独であるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0037】また、本発明に係るキャリア発生層及び輸送層等を形成するための溶剤としては、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1, 2-ジクロルエタン、1, 2-ジクロルプロパン、1, 1, 2-トリクロルエタン、1, 1, 1-トリクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエタン、ジクロルメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられ、混合して用いることもできる

【0038】本発明の感光体が積層感光体の場合、キャリア発生層中のキャリア発生物質に対するバインダ、キャリア輸送物質の重量比はキャリア発生物質を1重量部とした場合、バインダ0~5重量部、キャリア輸送物質0~1重量部が好ましい。キャリア発生物質の含有割合がキャリア発生層中で15%(重量)より少ないと光感度が低く、残留電位の増加を招き、またこれより多いと暗減衰及び受容電位が低下する。

【0039】又、キャリア輸送物質はキャリア輸送層中のバインダ樹脂100重量部当り20~200重量部が好ましく、特に好ましくは30~150重量部である。一方、本発明の感光体が単層構成の場合、キャリア発生物質に対する、バインダ、キャリア輸送物質の重量比はキャリア発生物質を1重量部とした時、バインダ0.2~5重量部、キャリア輸送物質0~5重量部が好ましく、形成される感光層の膜厚は5~50 $\mu$ mが好ましく、特に好ましくは10~30 $\mu$ mである。

【0040】中間層5に用いられるバインダとしては、 上記のキャリア発生層及びキャリア輸送層用に挙げたも のを用いることができるが、その他にポリアミド樹脂、 ナイロン樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレ ンー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、エチレンー 酢酸ビニルーメタクリル酸共重合体等のエチレン系樹 9

脂、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体等が有効 である。

【0041】また、上記感光層中には保存性、耐久性、 耐環境性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤等の 劣化防止剤を含有させることができる。そのような目的 に用いられる化合物としては例えば、ビフェニル、ター フェニル、ジフェニルエーテル、炭酸ジフェニル、安息 香酸フェニル、フタル酸ジフェニル、トコフェロール等 のクロマノール誘導体及びそのエーテル化化合物もしく はエステル化化合物、ポリアリールアルカン化合物、ハ イドロキノン誘導体及びそのモノ及びジェーテル化化合 物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導 体、チオエーテル化合物、ホスホン酸エステル、亜燐酸 エステル、フェニレンジアミン誘導体、フェノール化合 物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、 環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物などが有効 である。特に有効な化合物の具体例としては、「IRG ANOX1010」, 「IRGANOX565」 (チバ ガイギー社製),「スミライザーBHT」、「スミラ イザーMDP」(住友化学工業社製)等のヒンダードフ エノール化合物、「サノールLS-2626」,「サノ ールLS-622LD」 (三共社製) 等のヒンダードア ミン化合物が挙げられる。これら化合物とキャリア輸送 物質との重量比は0.001~0.1:1で、好ましく は0.05~0.1:1である。

【0042】本発明においてキャリア発生層には感度の向上、残留電位ないし反復使用時の疲労低減等を目的として、一種又は二種以上の電子受容性物質を含有せしめることができる。

【0043】ここに用いることのできる電子受容性物質としては、例えば、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン、パラニトロベンゾニトリル、ピクリンクロライド、キノンクロルイミド、クロラニル、ブルマニル、ジクロルジシアノ\*

10

\*パラベンゾキノン、アントラキノン、ジニトロアントラ キノン、2, 7-ジニトロフルオレノン、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7ーテトラニト ロフルオレノン、9-フルオレニリデンマロノジニトリ ル、ポリニトロー 9 ーフルオレニリデンーマロノジニト リル、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安 息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安 息香酸、5ーニトロサリチル酸、3,5ージニトロサリ チル酸、フタル酸、メリット酸、その他特開平1-20 6349号、同2-214866号、同2-13536 2号、米国特許455,659号に記載の電子親和力の 大きい化合物を挙げることができる。電子受容性物質の. 添加量は、重量比でキャリア発生物質:電子受容性物質 =100:0.01~200、好ましくは100:0. 1~100である。電子受容性物質はキャリア輸送層に 添加してもよい。かかる層への電子受容性物質の添加量 は重量比でキャリア輸送物質:電子受容性物質=10 0:0.01~100、好ましくは100:0.1~5 0である。

【0044】また本発明の感光体には、その他、必要により感光層を保護する目的で紫外線吸収剤等を含有してもよく、また感色性補正の染料を含有してもよい。

【0045】導電性支持体としては、(1)アルミニウム、ステンレス等の金属よりなる板状もしくはドラム状の導電性支持体、(2)紙或はプラスチックフィルム等の支持体上に、アルミニウム、パラジウム、金等の金属よりなる薄層をラミネートもしくは蒸着によって設けた構成の導電性支持体、(3)紙或はプラスチックフィルム等の支持体上に、導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層を塗布もしくは蒸着によって設けた構成の導電性支持体等が挙げられる。

#### [0046]

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0047】下記感光層塗布液を用いて径80mm、長さ355.5mmのアルミニウムパイプ上に30 $\mu$ mの感光体を形成した。

感光層塗布液

化合物一①

30 g

化合物一②

70 g

ポリカーボネートTS-2050 (帝人化成(株))

100g

酸化防止剤 I R G A N O X - 1 0 1 0 (日本チバガイギー (株)) 5 g

ジクロルエタン

1000g

[0048]

【化1】

(7)

11 化合物 - ① 12

## 化合物 - ②

$$H \circ C \longrightarrow C H = C H \longrightarrow C \ell$$

#### 【0049】実施例1

上記の感光体上に本発明の表面保護層塗布液 -1 を用いて 120  $\mathbb{C}$  で 30 分加熱し厚さ約  $2\mu$  mの表面保護層を形成した。

<表面保護層塗布液-1>イソブチルアルコール117部、メチルトリエトキシシラン418部、酸性水分散型コロイダルシリカ(SiO2分20%,pH=4,平均粒径7nm)320部を5℃で4時間加水分解を行った後、25℃で4時間撹拌し、この混合液に酢酸セロソルブ180部、イソプロピルアルコール210部、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(10%水溶液)2部、ブチラール樹脂エスレックBMS(積水化学工業(株)製)50部混合して塗布液-1を調製した。

#### 【0050】実施例2

更に上記塗布液-1を10℃で2ケ月保存し同様にして 保護層を形成した。

#### 【0051】比較例(1)

実施例-1と同様に塗布液-2を用いて感光体を形成し\*

#### \*た。

 20 〈保護層塗布液-2>イソブチルアルコール38部、テトラエトキシシラン20部、エタノール46部、0.1
N-塩酸10部、純水8部の混合物を25℃で24時間 撹拌して塗布液-2を調製した。

#### 【0052】比較例(2)

比較例(1)の保護層塗布液-2を10℃で2カ月保存 し同様にして感光体を形成した。

#### 【0053】比較例(3)

保護層を形成しなかった他は実施例1と同様にして感光 体を形成した。

30 【0054】〔評価〕得られた感光体試料をコニカ (株) 製U-1017改造機により初期及び10000 枚コピー後の以下の実測値で評価した。

Vb; 黒色部電位、Vw; 白色部電位

[0055]

【表1】

感光体		初	期	10000万コピー後		隋[[注於爲 ()
		Vъ	Vw	Vъ	Vw	膜厚減耗量(μm)
実施	1	670	80	675	85	0. 1
例	2	660	90	675	90	0. 1
比較例	(1) (2) (3)	690 685 660	85 95 70	680 610 580	95 155 180	0. 1 2. 8 3. 5

【0056】上記表1からわかる通り本発明の感光体は耐久性にすぐれている。比較例(1)の感光体も耐久性はよいが2ケ月保存後の比較例(2)の感光体は耐久性 50

が低かった。保護層のない比較例(3)も耐久性が低かった。

[0057]

【発明の効果】本発明の構成を採ることにより、感光特性が良好で且つ好ましい耐摩耗性を有する感光層を形成することができる。

【符号の説明】 1 支持体

2 キャリア発生層

3 キャリア輸送層5 中間層8 表面層

14

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感光体の層構成を示す断面図である。

【図1】

(8)

